

文章编号: 0254-5357(2008)03-0193-04

电感耦合等离子体质谱法测定高纯铟中铁

覃祚明^{1,2}, 尹周澜¹, 黄旭², 王薇惟²

(1. 中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083;

2. 广西柳州华锡集团来宾冶炼厂, 广西来宾 546115)

摘要:建立了基于碰撞/反应池(CCT)技术的电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定高纯铟中铁元素的方法。在CCT模式下,有效地消除了如⁴⁰Ar¹⁶O等多原子离子对待测元素的干扰,不分离基体就可直接测定铁。方法检出限为0.06 ng/mL,精密度(RSD, $n=11$) < 8%,回收率为94.0%~102.1%。方法与现行的国家标准分析方法相比,操作简便、高效。

关键词:电感耦合等离子体质谱法;碰撞/反应池技术;铁;高纯铟

中图分类号:O657.63;O614.811 文献标识码:A

Determination of Iron in High Purity Indium by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

QIN Zuo-ming^{1,2}, YIN Zhou-lan¹, HUANG Xu², WANG Wei-wei²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Laibin Smeltery of Liuzhou Huaxi Tin Group, Laibin 546115, China)

Abstract: The determination of iron in high purity indium was performed by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The collision/reaction cell technology was used to eliminate the interference from polyatomic ions and to realize the direct determination of iron. The detection limit for iron by this method was 0.06 ng/mL and the recovery for iron was 94.0% ~ 102.1% with precision of less than 8% RSD ($n=11$). Compared with other analytical methods, the proposed method provides advantages of simple operation and high analytical efficiency.

Key words: inductively coupled plasma-mass spectrometry; collision/reaction cell technology; iron; high purity indium

铟是一种银白色光泽、柔软的金属,熔点低、沸点高、塑性良好。铟的传统应用于电子工业焊料、低熔合金、半导体、可溶阳极和核反应堆控制棒等;但近年铟主要应用于ITO靶材产业。ITO靶材是一种既能透光又能导电的薄膜材料,在光学和电学方面应用最为突出。铟的纯度越高,其应用上的性能越优越,铟的纯度对产品的性能及价格有决定性的作用^[1-2]。因此,研究高纯铟中各杂质元素快速而有效的分析方法意义重大。

邓必阳等^[3]利用氢化物连续发生电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定高纯铟中砷锑锡,熊晓燕等^[4]利用ICP-AES法测定金属铟中杂质元素,荆志强等^[5]利用等温平台石墨炉原子吸收光谱法测定高纯铟中痕量杂质铅和砷,刘仕传^[6]利用ICP-AES法测定铟中杂质元素,程键等^[7]利用火焰原子吸收光谱法直接测定精铟中铟,但利用等离子体质谱法(ICP-MS)测定0.9999(5N)以上高纯铟中铁等杂质元素方法未见相关报道。

收稿日期:2007-12-26;修订日期:2008-02-15

作者简介:覃祚明(1971-),男,广西来宾市人,主要从事有色金属分析研究。E-mail: qzm139@yahoo.com.cn.

国家标准^[8]中高纯钢中铁的测定方法是采用化学光谱法,先以有机试剂将钢基体萃取分离后,再用发射光谱测定铁含量。此方法要求实验试剂、环境条件等较高,所用有机试剂对人体健康及环境有影响,且实验步骤复杂、操作时间长、操作难度大,测定结果不够稳定,方法有一定的局限性。本文基于 ICP-MS 碰撞/反应池(Collision/Reaction Cell Technology, CCT)技术具有检出限低、线性范围宽、干扰少、低浓度多元素同时测定的特点,利用氢-氦混合气体作为碰撞气体,可以有效地消除多原子离子对待测元素铁的干扰^[9-11],直接测定高纯钢中的铁含量。采用加标回收法验证,并与国家标准分析方法对比,建立的分析方法准确可靠,灵敏度高,简便快捷。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

TJA X Series II 电感耦合等离子体质谱仪(配置碰撞/反应池技术,美国热电公司),工作参数见表1。

Humam Power III 超纯水器(北京普析通用有限公司)。

表1 ICP-MS 工作参数

Table 1 Operating parameters of ICP-MS

项目	工作参数	项目	工作参数
RF 功率	1350 W	截取锥孔径	0.7 mm(镍锥)
反射功率	2 W	信号检测方式	跳峰
载气流量	0.85 L/min	测量点	3 峰
冷却气流量	13 L/min	采集时间	30 s
辅助气流量	0.7 L/min	停留时间	10 ms/点
碰撞气流量	7 mL/min	扫描次数	40 次
取样锥孔径	1 mm(镍锥)		

1.2 主要试剂

铁标准储备液:100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (国家有色金属及电子材料测试中心)。

铁标准溶液:由铁标准储备液逐级稀释成浓度为0、0.05、0.1、0.4、0.8、1.6 ng/mL (0.3 mol/L HNO_3 介质)。

钴标准储备液:100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (国家有色金属及电子材料测试中心),钴内标溶液:1 ng/mL ,由钴标准储备液逐级稀释而得(0.3 mol/L HNO_3 介质)。

硝酸(7.5 mol/L):以高纯 HNO_3 (使用前再用亚沸蒸馏器提纯,天津科密欧试剂公司)配制。

实验用水:电阻率 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的高纯水。

1.3 实验方法

称取高纯钢 0.1 g 于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 5 mL 7.5 mol/L HNO_3 ,置于带有隔热板的电炉上低温($<200^\circ\text{C}$)溶解样品。待样品溶解完全后,取下冷却,将样品液转入 250 mL 聚苯二甲酸乙二酯(PET)容量瓶中,加入 10 mL 7.5 mol/L HNO_3 ,以水定容,摇匀备用。随同样品进行空白试验。

在优化的仪器试验条件下,采用在线内标加入法,随同标准溶液系列测定。

1.4 标准曲线的绘制

以铁标准溶液 0、0.05、0.1、0.4、0.8、1.6 ng/mL (0.3 mol/L HNO_3 介质)及钴内标溶液 1 ng/mL (0.3 mol/L HNO_3 介质),在优化的仪器试验条件下,采用在线内标加入法, $\text{H}_2 - \text{He}$ (体积比 7:93)混合气,在 CCT 模式下,采集标准溶液系列,仪器自动绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 同位素及测试模式的选择

同量异位素重叠和多原子离子干扰是 ICP-MS 中最常见的质谱干扰问题^[12-13]。同量异位素在实际测试工作中,对于待测元素铁而言,⁵⁴Fe(丰度 5.8%)存在⁵⁴Cr 的同量异位素干扰,⁵⁸Fe(丰度 0.28%)存在⁵⁸Ni 的同量异位素干扰,而⁵⁶Fe(丰度 91.7%)和⁵⁷Fe(丰度 2.2%)无同量异位素的干扰,另外根据待测元素同位素中各质量数所占的丰度,尽量选取丰度大且灵敏度高的同位素测定,所以实验选择⁵⁶Fe 作为测试的质量数。

对于多原子离子干扰问题,质谱法测定的常规模式(Xs^+ 、 Xs^-)及 Cool Plasma 模式选用的工作气、载气一般是氦气,在测定⁵⁶Fe 时主要是⁴⁰Ar¹⁶O、³⁸Ar¹⁸O、³⁸Ar¹⁷O¹H、⁴⁰Ar¹⁵N¹H 多原子离子易造成干扰^[11],所以在上述两种模式下测定结果易造成偏差。本实验选择 $\text{H}_2 - \text{He}$ (体积比 7:93)混合气作为工作气体,应用 CCT 模式可以有效地减少多原子离子对低浓度元素的干扰。此外,通过屏蔽炬接口可以有效地降低和限制进入质谱仪的粒子能量分布,达到有效消除干扰的目的^[14]。在选择⁵⁶Fe 作为测定质量数条件下,实验以 Co 作内标,分别考察铁(⁵⁶Fe)元素在 CCT 模式、常规模式(Xs^+ 、 Xs^-)及 Cool Plasma 模式下的测试结果,表 2 结果表明,采用 CCT 模式比常规模式(Xs^+ 、 Xs^-)、Cool Plasma 模式测定效果好,达到了消除多原子离子干扰目的。

表2 测试模式选择

Table 2 Selection of test modes

测试模式	$m(\text{Fe})/\text{ng}$		回收率 $R/\%$
	加标量	测定值	
CCT	50.0	48.3	96.6
X_s^+	50.0	35.8	71.6
X_s^-	50.0	37.6	75.2
Cool Plasma	50.0	42.2	84.4

2.2 基体干扰、内标的选择及共存元素影响

基体效应(物理效应)是 ICP-MS 中最主要的非质谱干扰问题。基体干扰可通过稀释样品溶液基体浓度及加内标校正把干扰降低到最小,此举同时可消除仪器信号的漂移^[15-16]。

对钨基体可选取内标元素⁴⁵Sc、⁵⁹Co、¹⁰³Rh、²⁰⁹Bi等,按照选择内标元素质量数与待测元素质量数相近且不干扰测定的原则,因此本实验选取⁵⁹Co作为内标元素。

根据选定的测试模式和质数,在高纯钨中加入一定量的铁标准溶液,按实验方法操作,将基体稀释至2500倍,使用在线内标加入法,在测定标准和试样的同时加入内标溶液与之混合,测定无内标结果与加内标结果。表3结果表明,钨基体对铁有抑制干扰,不加内标校正时回收率只有62.2%~76.0%,通过加内标校正并把基体稀释至2500倍后,回收率在96.0%~101.5%,达到了良好校正的目的。

根据高纯钨国家技术标准规定,高纯钨中各杂质元素含量都在1.5 $\mu\text{g/g}$ 以下。在实验中按国家技术标准加入各杂质元素最高含量进行测定,结果表明,共存的杂质元素互不干扰。

表3 无内标与加内标结果比较

Table 3 Comparison of determination results with and without internal standard

不加内标			加内标(基体稀释至2500倍)		
$m(\text{Fe})/\text{ng}$		回收率 $R/\%$	$m(\text{Fe})/\text{ng}$		回收率 $R/\%$
加标量	测定值		加标量	测定值	
10	7.4	74.0	10	9.6	96.0
20	15.2	76.0	20	19.3	96.4
50	34.3	68.6	50	47.4	94.8
80	55.4	69.3	80	81.2	101.5
100	62.2	62.2	100	97.9	97.9

2.3 酸度的选择

为了确定样品分析时使用的最佳酸度,按照实验方法溶解多份样品,再按表4在每份样品中分别加入不同浓度的 HNO_3 ,在CCT模式及选定的质量数下,采用在线内标加入法,测定每份样品的信号值,以0.30 mol/L HNO_3 酸度的信号作为100,其他信号与其相比。表4结果表明,酸度从0.15 mol/L变化到0.90 mol/L,对于元素信号影响很小,但考虑到酸度过大时容易带入较多杂质引起污染,且加快取样锥锥孔的孔径增大,造成仪器灵敏度降低,所以本实验测试的酸度采用0.30 mol/L HNO_3 。

表4 酸度对信号的影响

Table 4 Effect of acidity on signals

$c(\text{HNO}_3)(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	信号比/%	$c(\text{HNO}_3)(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	信号比/%
0.15	98.5	0.45	101.4
0.23	99.6	0.60	102.5
0.30	100.0	0.75	99.8
0.38	99.2	0.90	99.2

2.4 检出限

在优化的实验条件下,按实验方法对样品同条件处理的空白溶液进行11次连续测定,计算其标准偏差,以3倍标准偏差作为方法的检出限,即得测定铁元素的方法检出限为0.06 ng/mL。

2.5 准确度和精密度

为了考察所建立测定方法的准确性和可靠性,以5N钨和6N钨作为样品,进行加标回收实验,由表5结果可见,方法的回收率(R)为94.0%~102.1%。

表5 方法回收试验

Table 5 Recovery test of the method

5N钨			6N钨		
$m(\text{Fe})/\text{ng}$		回收率 $R/\%$	$m(\text{Fe})/\text{ng}$		回收率 $R/\%$
加标量	测定值		加标量	测定值	
5	4.9	98.0	5	4.8	96.0
10	9.6	96.0	10	9.5	95.0
20	18.8	94.0	20	19.3	96.5
50	48.6	97.2	30	30.5	101.7
80	77.6	97.0	40	39.3	98.3
100	102.1	102.1	50	49.0	98.0

在相同条件下对样品测定11次,得到平均结果和精密度,并与国家标准分析方法^[8]的测定结果相比,由表6结果可见,方法的精密度(RSD) $<8\%$,测定值与国标方法相符。

表6 分析方法比对

Table 6 Comparison of analytical results by this method with National Standard method

5N 钢				6N 钢			
$u(\text{Fe})(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		RSD/		$u(\text{Fe})(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		RSD/	
国标法	分次测定值	平均值	%	国标法	分次测定值	平均值	%
	0.40	0.42	0.41		0.08	0.09	0.08
	0.45	0.45	0.44		0.09	0.09	0.08
0.42	0.47	0.48	0.48	0.08	0.09	0.09	0.10
	0.44	0.48			0.09	0.10	
		0.45	6.67			0.09	7.78

3 结语

用电感耦合等离子体质谱碰撞/反应池技术测定高纯钢中的铁含量,建立的方法回收率、精密度、检出限结果令人满意。与现行的国家标准分析方法相比,本法具有操作简便、高效和准确度、精密度良好等特点,是一种值得向广大高纯金属分析工作者推荐的测试方法。

4 参考文献

- [1] 费多洛夫,阿克楚林(俄). 钢化学手册[M]. 张启运,徐克敏,编译. 北京:北京大学出版社,2005:5.
- [2] 陈志飞,沈湘黔,宁明顺. 锌钢实用冶金[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1994:4.
- [3] 邓必阳,黄惠芝,谢建新. 氢化物连续发生电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯钢中砷锑锡[J]. 理化检验:化学分册,2006,42(5):347-348.
- [4] 熊晓燕,王津. 金属钢中杂质元素的 ICP-AES 测定

[J]. 广东有色金属学报,2006,16(1):56-58.

- [5] 刑志强,郭兴家,康平利,等. 等温平台石墨炉原子吸收光谱法测定高纯钢中痕量杂质铅和砷[J]. 辽宁大学学报:自然科学版,2005,32(4):293-295.
- [6] 刘传仕. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钢中杂质元素[J]. 矿冶,2005,14(2):86-89.
- [7] 程建,刘新玲. 火焰原子吸收光谱法直接测定精钢中钨[J]. 冶金分析,2004,24(6):66-68.
- [8] GB 2594.2-81,高纯钢中铁量的测定(化学光谱法)[S].
- [9] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京:化学工业出版社,2005:9.
- [10] 刘虎生,邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005:8.
- [11] 李冰,杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京:地质出版社,2005:9.
- [12] Adams F, Gijbels R, Van Grieken R. 无机质谱法[M]. 祝大昌,译. 上海:复旦大学出版社,1993:95-102.
- [13] 丛浦珠,苏克曼. 第9册. 质谱分析[M]//分析化学手册. 北京:化学工业出版社,2000:235-239.
- [14] B. N. 帕阿马尼克, A. K. 甘吉利, M. L. 格罗斯(美). 电喷雾质谱应用技术[M]. 蒋宏键,俞克佳,译. 北京:化学工业出版社,2000:125-132.
- [15] 曹雪琴,陈杭亭. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯钢的杂质元素[C]//美国热电技术交流会论文集. 1998:107-108.
- [16] 张华,王英峰,施燕支,等. 电感耦合等离子体质谱法测定镁合金中的多种元素[J]. 分析实验室,2007,26(6):47-49.